



1752
PATENT
0649-0789P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Yasuhiro YOSHIOKA Conf.: 3458
Appl. No.: 09/899,261 Group: 1752
Filed: July 6, 2001 Examiner: K. WHITE
For: PHOTOTHERMOGRAPHIC MATERIAL

LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

RECEIVED May 28, 2002
MAY 30 2002
TC 1700

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
Japan	2000-206560	July 7, 2000

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 

Marc S. Weiner, #32,181

MSW/jeb
0649-0789P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment



日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

Yasuhiro YOSHIOKA
0649-0789P
Filed: 7-6-01
USN: 09/899,261

Birch, Stewart, Kulasch
& Birch, LLP

703-305-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月 7日

出願番号

Application Number:

特願2000-206560

出願人

Applicant(s):

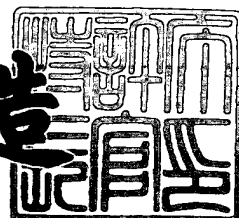
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED
MAY 30 2002
TC 1700

2001年 9月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3087837

【書類名】 特許願

【整理番号】 A01267J

【提出日】 平成12年 7月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所内

 【氏名】 吉岡 康弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095843

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 釜田 淳爾

 【連絡先】 0 3 - 3 2 7 1 - 1 3 3 1

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092635

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

 【識別番号】 100096219

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 048046

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料

【特許請求の範囲】

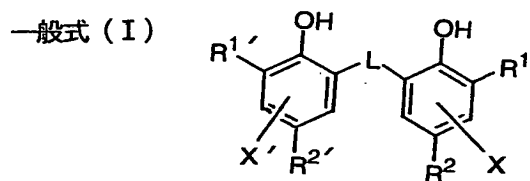
【請求項 1】 支持体の一方面上に少なくとも 1 種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、下記一般式 (F) で表される界面活性剤を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

一般式 (F) : $Rf - Rc - Z$

[式中、Rf はパーフルオロアルキル基を表し、Rc は炭素数 2 以上のアルキレン基、Z は界面活性を持たせるために必要なアニオン性基、カチオン性基またはノニオン性極性基を有する基を表す。]

【請求項 2】 前記還元剤が下記一般式 (I) で表される還元剤であることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【化 1】

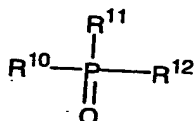


[一般式 (I) において、 R^1 および $R^{1'}$ は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 R^2 および $R^{2'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は -S- 基または -CHR³- 基を表す。 R^3 は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。X および X' は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。]

【請求項 3】 下記一般式 (II) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱現像感光材料。

【化 2】

一般式 (II)



〔一般式 (II) において R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表す。〕

【請求項 4】 下記一般式 (III) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 から 3 の何れか 1 項に記載の熱現像感光材料。

一般式 (III) : $Q-(Y)_n-C(Z^1)(Z^2)X$

〔一般式 (III) において、 Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 Y は 2 価の連結基を表し、 n は 0 または 1 を表し、 Z^1 および Z^2 はハロゲン原子を表し、 X は水素原子または電子吸引性基を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療診断用フィルム分野や写真製版フィルム分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用フィルムおよび写真製版用フィルムとして熱現像感光材料に関する技術が必要とされている。これら熱現像感光材料によれば、溶液系の処理化学薬品を必要とせず、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】

一般の画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、特に医療診断用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【 0 0 0 4 】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許 3 1 5 2 9 0 4 号明細書、同 3 4 5 7 0 7 5 号明細書および D. クロスタボーア (Klosterboer) 著「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 9 章、第 2 7 9 頁、1 9 8 9 年) に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒 (例えば、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩 (例えば、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温 (例えば 8 0 °C 以上) に加熱し、還元可能な銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許 2910377 号明細書、特公昭 43-4924 号公報をはじめとする多くの文献に開示されている。

【 0 0 0 5 】

一方で、熱現像感光材料を高速でかつ安定に製造するためには界面活性剤により塗布液の物性を調節することが重要である。製造上の問題としては、はじきや面あれなどの塗布性の問題、ゴミ等の異物の付着による問題があった。このうち はじきや面あれの改良にはフッ素系の界面活性剤が有効であることが特開平 1 0 - 1 9 7 9 8 5 号公報に記載されている。しかし、ゴミ等の異物の付着による問題に関しては十分満足できるレベルではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した従来技術の問題点を解消することを解決すべき課題とした。即ち、本発明は、熱現像性、画像保存性の優れた熱現像感光材料において、熱現像後の白抜けスポット（濃度2.0になるように現像されたサンプルをシャーカステン上でルーペを使って目視したときに観察される白抜けスポット）故障となるゴミ、異物の付着を改良した熱現像感光材料を提供することを解決すべき課題とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、一定の構造を有する界面活性剤を使用することにより、所望の効果を奏する優れた熱現像感光材料を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、支持体の一方面上に少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、下記一般式（F）で表される界面活性剤を含有することを特徴とする熱現像感光材料が提供される。

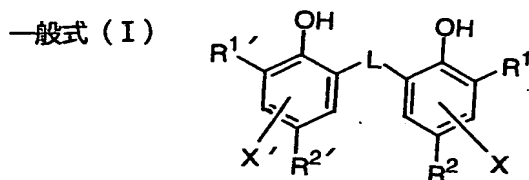
一般式（F）： $Rf-Rc-Z$

〔式中、Rfはパーフルオロアルキル基を表し、Rcは炭素数2以上のアルキレン基、Zは界面活性を持たせるために必要なアニオン性基、カチオン性基またはノニオン性極性基を有する基を表す。〕

【0008】

好ましくは、還元剤は下記一般式（I）で表される還元剤である。

【化3】



〔一般式（I）において、R¹およびR^{1'}は各々独立に炭素数1～20のアルキル基

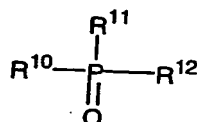
を表す。 R^2 および $R^{2'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 L は-S-基または- CHR^3 -基を表す。 R^3 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す。 X および X' は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。]

【0009】

好ましくは、本発明の熱現像感光材料は、下記一般式(II)で表される化合物を含有する。

【化4】

一般式(II)



【一般式(II)において R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表す。]

【0010】

好ましくは、本発明の熱現像感光材料は、下記一般式(III)で表される化合物を含有する。

一般式(III)： $Q-(Y)_n-C(Z^1)(Z^2)X$

【一般式(III)において、 Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 Y は2価の連結基を表し、 n は0または1を表し、 Z^1 および Z^2 はハロゲン原子を表し、 X は水素原子または電子吸引性基を表す。]

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施方法及び実施態様を詳細に説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値を下限值および上限値として含む意味で使用される。

先ず、本発明で用いる一般式(F)で表される化合物について詳しく説明する

。一般式 (F) において R f は好ましくは炭素数 3 ~ 2 0 のパーフルオロアルキル基を表し、具体例としては、 C_3F_7 -基、 C_4F_9 -基、 C_6F_{13} -基、 C_8H_{17} -基、 $C_{12}F_{25}$ -基、 $C_{16}F_{33}$ -基などが挙げられる。R c は好ましくは炭素数 2 ~ 2 0 の無置換のアルキレン基を表し、具体的にはエチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、1, 2-ブチレン基、1, 4-ブチレン基、1, 6-ヘキシレン基、1, 2-オクチレン基などが挙げられる。Z は界面活性を持たせるために必要なアニオン性基、カチオン性基またはノニオン性極性基を有する基を表し、これらの基が含まれていれば、R c との連結の仕方は特に限定されない。

【0 0 1 2】

界面活性を持たせるために必要なアニオン性基の例としては、スルホン酸基およびそのアンモニウムまたは金属塩、ホスホン酸基およびそのアンモニウムまたは金属塩、硫酸エステル基およびそのアンモニウムまたは金属塩、リン酸エステル基およびそのアンモニウムまたは金属塩が挙げられる。

界面活性を持たせるために必要なカチオン性基としてはトリメリルアンモニウムエチル基、トリメチルアンモニウムプロピル基などの 4 級アルキルアンモニウム基、ジメチルフェニルアンモニウムアルキル基、N-メチルピリジニウム基などの芳香族アンモニウム基が挙げられる。これらの基には適当な対イオンが存在しており、ハロゲン原子、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオンなどが挙げられ、トルエンスルホン酸アニオンが好ましい。

界面活性を持たせるために必要なノニオン性極性基としてはポリオキシアルキレン基、多価アルコール基などが挙げられ、好ましくはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレン基である。

【0 0 1 3】

一般式 (F) において R f は好ましくは炭素数 4 ~ 1 6 のパーフルオロアルキル基で、より好ましくは炭素数 6 ~ 1 6 のパーフルオロアルキル基である。R c は好ましくは炭素数 2 ~ 1 6 の無置換のアルキレン基で、より好ましくは炭素数 2 ~ 8 の無置換のアルキレン基であり、特に好ましいのはエチレン基である。

Z において、R c 基と界面活性付与に必要な基との間はどうに結合されて

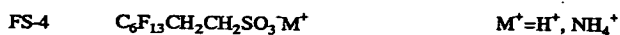
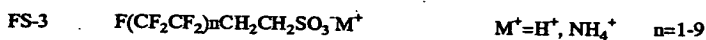
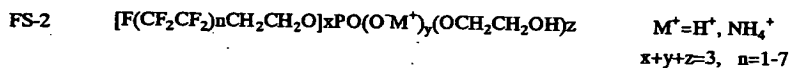
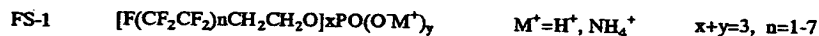
いてもよく、直結の他、例えばアルキレン鎖、アリーレン等で結合することができ、これらの基は主鎖または側鎖にオキシ基、チオ基、スルホニル基、スルホキシド基、スルホンアミド基、アミド基、アミノ基などが含まれていてもよい。

以下に一般式（F）で表される界面活性剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

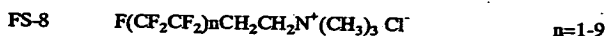
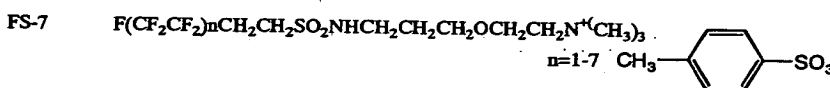
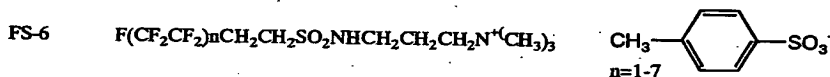
【0014】

【化5】

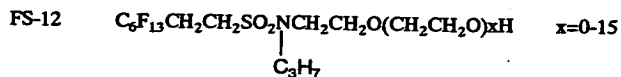
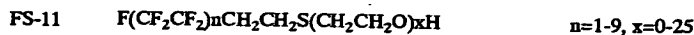
anionic



cationic



nonionic



【0015】

一般式（F）で表されるフッ素系界面活性剤は1種のみを使用しても2種以上を併用してもよい。本発明で用いるフッ素系界面活性剤は熱現像感光材料の任意の層に含有させることができる。それにはその層の塗布液に添加して使用すれば

よい。これらの構成層としては、例えば感光層、中間層、表面保護層、バック層、バック面保護層などがあるが、このうちでも表面保護層、バック面保護層で使用する事が特に好ましい。一般式 (F) で表されるフッ素系界面活性剤の使用量は熱現像感光材料の表面、裏面それぞれで $0.1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ 、さらに好ましくは $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の範囲である。

【 0 0 1 6 】

本発明の熱現像感光材料は非感光性有機銀塩を含む。本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、 80°C 或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号公報の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号公報の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号公報に記載されている。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした（ c は b と同じであってもよい。）とき、短い方の数値 a 、 b で計算し、次のようにして x を求める。

$$x = b / a$$

【 0 0 1 8 】

このようにして200個程度の粒子について x を求め、その平均値 x （平均）としたとき、 x （平均） ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq x$ （平均） ≥ 1.5 、より好ましくは $2.0 \geq x$ （平均） ≥ 1.5 である。因みに針状とは $1 \leq x$ （平均） < 1.5 である。

りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.23 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.20 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 c/b の平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1.05以上4以下、さらに好ましくは1.1以上3以下、特に好ましくは1.1以上2以下である。

【 0 0 1 9 】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【 0 0 2 0 】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号公報、欧州特許公開第0803763A1号公報、欧州特許公開962812A1号公報を参考にすることができる。

なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明では、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1 molに対し0.1 mol%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行

わないものである。

【 0 0 2 1 】

本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1～30モル%の範囲が好ましく、更に3～20モル%、特に5～15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

有機銀塩は所望の量で利用できるが、銀量として $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。

【 0 0 2 2 】

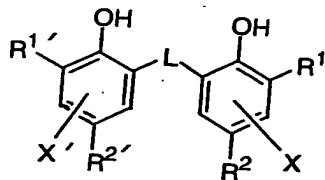
本発明の熱現像感光材料は銀イオンのための還元剤を含む。銀イオンのための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ましくは有機物質)であってよい。このような還元剤は、特開平11-65021号公報の段落番号0043～0045や、欧州特許公開第0803764A1号公報の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。

本発明で用いる還元剤としてはビスフェノール類が好ましく、下記一般式(I)で表される化合物がより好ましい。

【 0 0 2 3 】

【化6】

一般式(I)



【 0 0 2 4 】

〔一般式(I)において、 R^1 および $R^{1'}$ は各々独立に炭素数1～20のアルキル基を表す。 R^2 および $R^{2'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。Lは-S-基または- CHR^3 -基を表す。 R^3 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す。XおよびX'は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可

能な基を表す。]

【 0 0 2 5 】

一般式 (I) について詳細に説明する。

R^1 および $R^{1'}$ は各々独立に置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基である。アルキル基は直鎖、分枝鎖、環状またはこれらの組み合わせの何れでもよい。アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

R^2 および $R^{2'}$ は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基であり、 X および X' も各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。本明細書で言うベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

【 0 0 2 6 】

L は $-S-$ 基または $-CHR^3-$ 基を表し、 R^3 は水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。アルキル基は直鎖、分枝鎖、環状またはこれらの組み合わせの何れでもよい。アルキル基は置換基を有していてもよい。 R^3 の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。アルキル基の置換基の例は R^1 のアルキル基の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

【 0 0 2 7 】

R^1 および $R^{1'}$ として好ましくは炭素数 3 ~ 15 の 2 級または 3 級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 t -アミル基、 t -オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 R^1 および $R^{1'}$ とし

てより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でも t -ブチル基、 t -アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、 t -ブチル基が最も好ましい。

R^2 および $R^{2'}$ として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 t -アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基である。

【0028】

XおよびX'は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

Lは好ましくは $-CHR^3$ -基である。

R^3 として好ましくは水素原子または炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 R^3 として特に好ましいのは水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基である。

【0029】

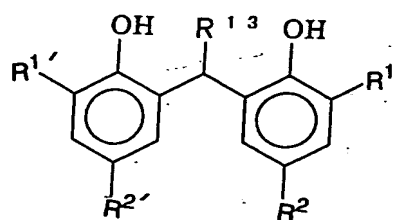
R^3 が水素原子である場合、 R^2 および $R^{2'}$ は好ましくは炭素数2～5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

R^3 は炭素数1～8の1級または2級のアルキル基である場合、 R^2 および $R^{2'}$ はメチル基が好ましい。 R^3 の炭素数1～8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

以下に本発明で好ましく用いされる一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0030】

【化 7】



	R1	R1'	R2	R2'	R13
1	CH3	CH3	CH3	CH3	H
2	CH3	CH3	CH3	CH3	CH3
3	CH3	CH3	CH3	CH3	C3H7
4	CH3	CH3	CH3	CH3	i-C3H7
5	CH3	CH3	CH3	CH3	CH(C2H5)C4H9
6	CH3	CH3	CH3	CH3	CH2CH(CH3)CH2C(CH3)3
7	CH3	CH3	C2H5	C2H5	H
8	CH3	CH3	C2H5	C2H5	i-C3H7
9	C2H5	C2H5	CH3	CH3	H
10	C2H5	C2H5	CH3	CH3	i-C3H7
11	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	H
12	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	CH3
13	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	C2H5
14	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	n-C3H7
15	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	n-C4H9
16	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	n-C7H15
17	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	n-C11H21
18	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	i-C3H7
19	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	CH(C2H5)C4H9
20	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	CH2CH(CH3)2

【0031】

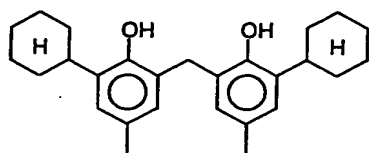
【化 8】

	R1	R1'	R2	R2'	R13
21	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	CH2CH(CH3)CH2C(CH3)3
22	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	CH2OCH3
23	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	CH2CH2OCH3
24	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	CH2CH2OC4H9
25	t-C4H9	t-C4H9	CH3	CH3	CH2CH2SC12H25
26	t-C4H9	t-C4H9	C2H5	C2H5	H
27	t-C4H9	t-C4H9	C2H5	C2H5	CH3
28	t-C4H9	t-C4H9	C2H5	C2H5	n-C3H7
29	t-C4H9	t-C4H9	C2H5	C2H5	i-C3H7
30	t-C4H9	t-C4H9	C2H5	C2H5	CH2CH2OCH3
31	t-C4H9	t-C4H9	n-C3H7	n-C3H7	H
32	t-C4H9	t-C4H9	n-C3H7	n-C3H7	CH3
33	t-C4H9	t-C4H9	n-C3H7	n-C3H7	n-C3H7
34	t-C4H9	t-C4H9	n-C4H9	n-C4H9	H
35	t-C4H9	t-C4H9	n-C4H9	n-C4H9	CH3
36	t-C5H11	t-C5H11	CH3	CH3	H
37	t-C5H11	t-C5H11	CH3	CH3	CH3
38	t-C5H11	t-C5H11	C2H5	C2H5	H
39	t-C5H11	t-C5H11	C2H5	C2H5	CH3
40	i-C3H7	i-C3H7	CH3	CH3	H
41	i-C3H7	i-C3H7	CH3	CH3	n-C3H7
42	i-C3H7	i-C3H7	C2H5	C2H5	H
43	i-C3H7	i-C3H7	C2H5	C2H5	n-C3H7
44	i-C3H7	i-C3H7	i-C3H7	i-C3H7	H
45	i-C3H7	i-C3H7	i-C3H7	i-C3H7	CH3
46	t-C4H9	CH3	CH3	CH3	H
47	t-C4H9	CH3	CH3	CH3	CH3
48	t-C4H9	CH3	CH3	CH3	n-C3H7
49	t-C4H9	CH3	t-C4H9	CH3	CH3
50	i-C3H7	CH3	CH3	CH3	CH3

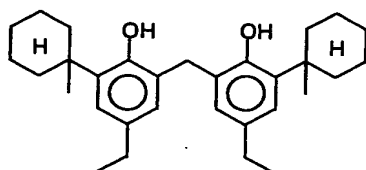
【 0 0 3 2】

【化 9】

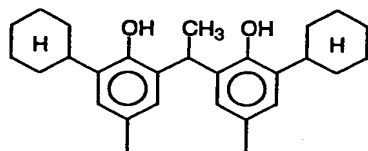
51



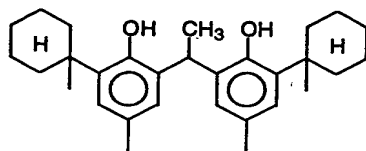
52



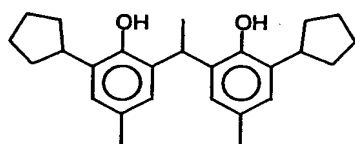
53



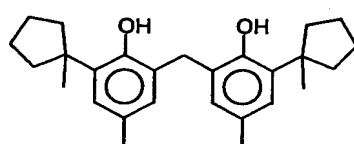
54



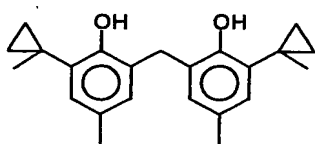
55



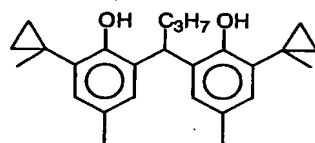
56



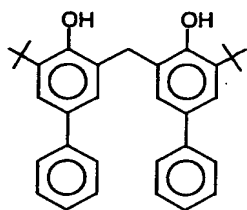
57



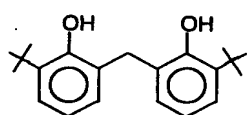
58



59



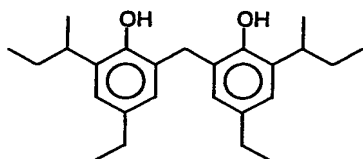
60



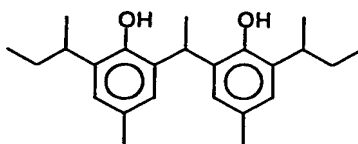
【0033】

【化 1 0】

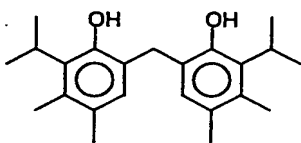
61



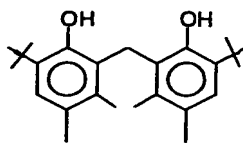
62



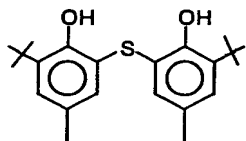
63



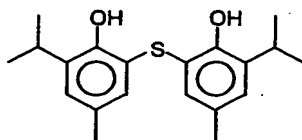
64



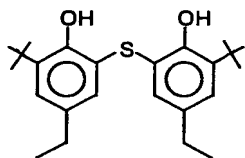
65



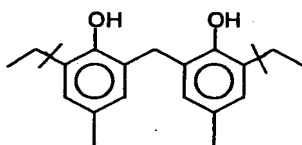
66



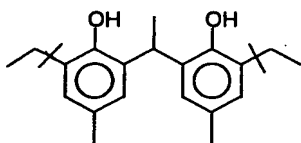
67



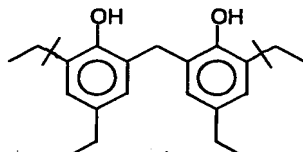
68



69



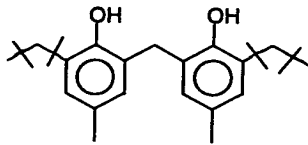
70



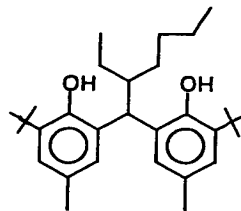
【 0 0 3 4 】

【化 1 1】

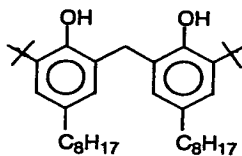
71



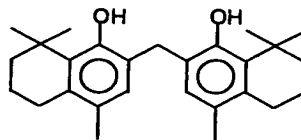
72



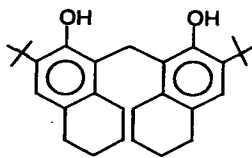
73



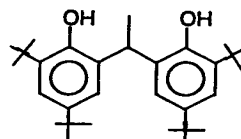
74



75



76



【0 0 3 5】

本発明において還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{ g} / \text{m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g} / \text{m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50モル%含まれることが好ましく、10～40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0 0 3 6】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。

尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特願平11-73951号明細書に記載の式（A）で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。

【0037】

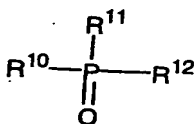
本発明で用いる還元剤が芳香族性の水酸基（ $-OH$ ）を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （ R は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （ R は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （ R は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（II）で表される化合物である。

【0038】

【化12】

一般式（II）



【0039】

一般式 (II) において、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立にアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

【0040】

$R^{10} \sim R^{12}$ のアルキル基としては、炭素数 1～20 の直鎖、分枝鎖、環状またはこれらの組み合わせの置換又は未置換のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などが挙げられる。

アラルキル基の例としては、炭素数 7～27 のアラルキル基が好ましく、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などが挙げられる。

【0041】

アリール基としては、炭素数 6～20 の単環又は多環の置換又は未置換のアリール基が好ましく、フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3, 5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、炭素数 1～20 の直鎖、分枝鎖、環状またはこれらの組み合わせの置換又は未置換のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、

4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としては炭素数6～20のアリールオキシ基が好ましく、フェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

【0042】

アミノ基としては炭素数0～20のアミノ基が好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基等が挙げられる。

ヘテロ環基としては、N、OまたはS原子の少なくとも一つを含む3ないし10員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、これらは単環であってもよいし、さらに他の環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環基中のヘテロ環の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンズセレナゾール、インドレニン、テトラザインデンなどが挙げられる。

【0043】

R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{12} または R^{10} と R^{11} と R^{12} は一緒になって、置換されていてもよい単環系または多環系炭化水素基を表すことができる。

$R^{10} \sim R^{12}$ としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では $R^{10} \sim R^{12}$ のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では $R^{10} \sim R^{12}$ が同一の基である場合が好ましい。

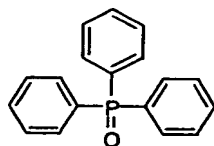
以下に本発明で用いることができる一般式(II)の化合物の具体例を示すが、

これらに限定されるものではない。

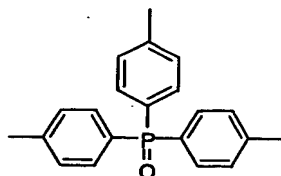
【0044】

【化13】

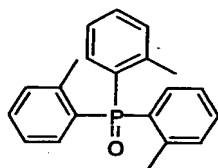
(II-1)



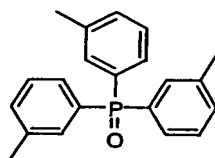
(II-2)



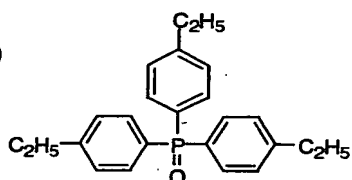
(II-3)



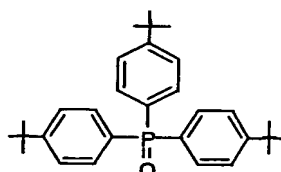
(II-4)



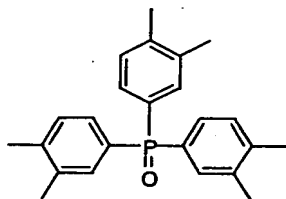
(II-5)



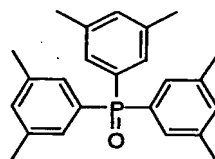
(II-6)



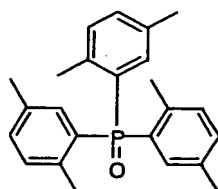
(II-7)



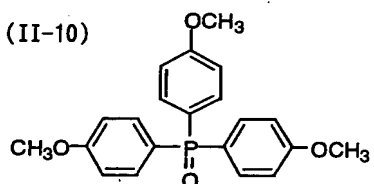
(II-8)



(II-9)



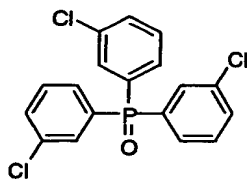
(II-10)



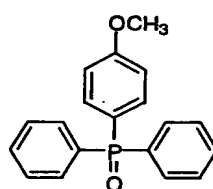
【0045】

【化 14】

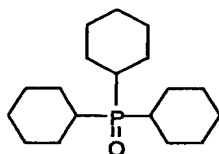
(II-11)



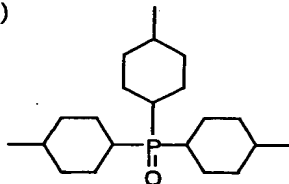
(II-12)



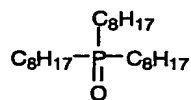
(II-13)



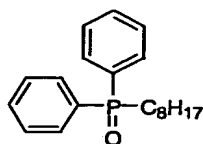
(II-14)



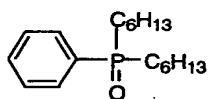
(II-15)



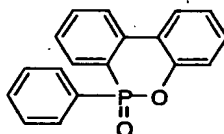
(II-16)



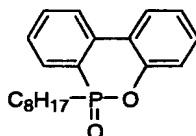
(II-17)



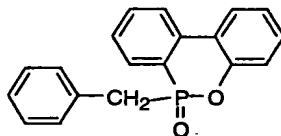
(II-18)



(II-19)



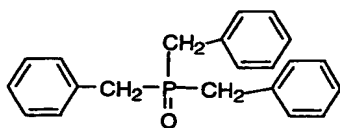
(II-20)



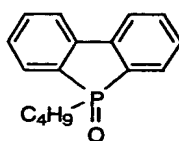
【0046】

【化 1 5】

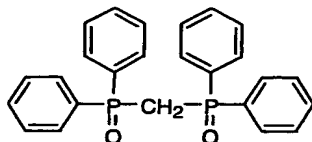
(II-21)



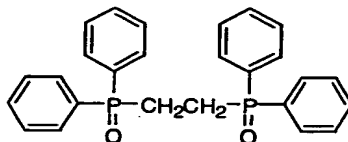
(II-22)



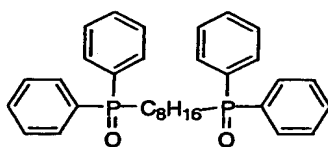
(II-23)



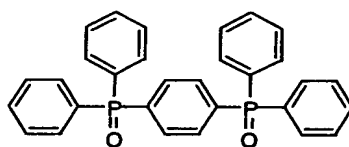
(II-24)



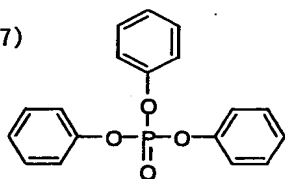
(II-25)



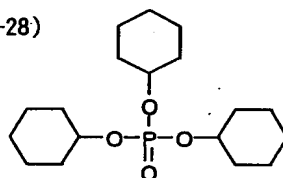
(II-26)



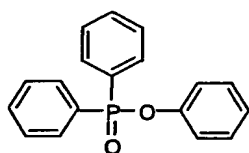
(II-27)



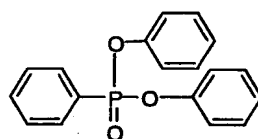
(II-28)



(II-29)



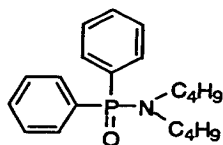
(II-30)



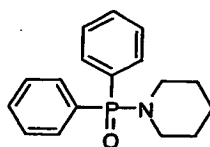
【0 0 4 7】

【化 1 6】

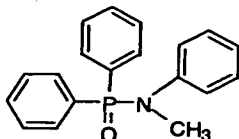
(II-31)



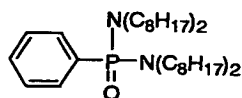
(II-32)



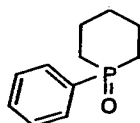
(II-33)



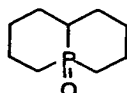
(II-34)



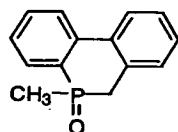
(II-35)



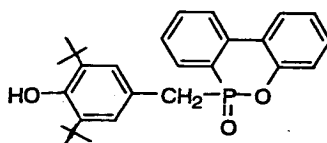
(II-36)



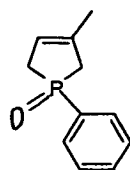
(II-37)



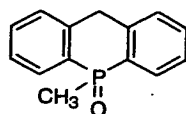
(II-38)



(II-39)



(II-40)



【 0 0 4 8】

一般式 (II) の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができる。一般式 (II) の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と一般式 (II) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と一般式 (II) の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方

法も好ましく用いることができる。

一般式 (II) の化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用する
ことが好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましく
は30～100モル%の範囲である。

【0049】

本発明の熱現像感光材料は感光性ハロゲン化銀を含む。本発明に用いられる感
光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、
臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロ
ゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したも
のでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を
有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくい
ものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用い
ることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技
術も好ましく用いることができる。

【0050】

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサ
ーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号
明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンある
いは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加すること
により感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる
。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されてい
る方法、特願平11-98708号明細書、同11-84182号明細書に記載の方法も好ましい
。

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のた
めに小さいことが好ましく具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以
上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.12\mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう
粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影
面積）と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0051】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tani; J. Imaging Sci., 29, 165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【 0 0 5 2 】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0054】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(II)の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0055】

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表(第1~18族までを示す)の第8族~第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族~第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号公報、特開平11-65021号公報の段落番号0018~0024、特開平11-119374号公報の段落番号0227~0240に記載されている。

【0056】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子(例えば $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特

開平11-84574号公報の段落番号0046～0050、特開平11-65021号公報の段落番号0025～0031、特開平11-119374号公報の段落番号0242～0250に記載されている。

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【 0 0 5 7 】

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号0103～0109、特開平10-186572号公報の一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号公報の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書の実施例5に記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号公報の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号明細書、特願2000-102560号明細書等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【 0 0 5 8 】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号公報、米国特許第3,877,943号明細書、同第4,873,184号明細書、特開平5-341432号公報、同11-1

09547号公報、同10-111543号公報等に記載の化合物が挙げられる。

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号公報の段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号公報中の一般式(II)，(III)，(IV)で示される化合物がより好ましい。

【0059】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。

本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5～8、pAgとしては6～11、温度としては40～95℃程度である。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0060】

本発明の熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

感光性ハロゲン化銀の添加量は、感光材料1m²当たりの塗布銀量で示して、0

.03~0.6g/m²であることが好ましく、0.05~0.4g/m²であることがさらに好ましく、0.1~0.4g/m²であることが最も好ましく、有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましい。

【0061】

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

ハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0062】

有機銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)類、ポリ(メチルメタクリル酸)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(メタクリル酸)類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類

、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0063】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能である場合に、特に25℃相対湿度60%での平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に向する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

ここでいう前記ポリマーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げることができる。

【0064】

なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

また「25℃相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの質量 W_1 と25℃で絶乾状態にあるポリマーの質量 W_0 を用いて以下のように表すことができる。

$$25^\circ\text{C 相対湿度}60\% \text{ における平衡含水率} = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100 (\text{質量}\%)$$

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

本発明で用いるバインダーポリマーの25℃相対湿度60%における平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

【0065】

本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0066】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。

P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000)

P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000)

P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(分子量45000)

P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)

- P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)
 P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(分子量120000)
 P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(分子量108000)
 P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(分子量150000)
 P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(分子量280000)
 P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)
 P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)
 P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)
 P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス (分子量130000)
 P-14;-MMA(63)-EA(35)- AA(2)のラテックス (分子量33000)

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート，EA；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸，2EHA；2-エチルヘキシルアクリレート，St；スチレン，Bu；ブタジエン，AA；アクリル酸，DVB；ジビニルベンゼン，VC；塩化ビニル，AN；アクリロニトリル，VDC；塩化ビニリデン，Et；エチレン，IA；イタコン酸。

【 0 0 6 7 】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635,46583, 4601(以上、ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811,814, 821, 820, 857(以上、日本ゼオン(株)製)など、ポリ（エステル）類の例としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850(以上、大日本インキ化学(株)製)、WD-size, WMS(以上、イーストマンケミカル製)など、ポリ（ウレタン）類の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40(以上、大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C(以上、大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416, 410,438C, 2507(以上、日本ゼオン(株)製)など、ポリ（塩化ビニル）類の例としては、G351,G576(以上、日本ゼオン(株)製)など、ポリ（塩化ビニリデン）類の例としては、L502,L513(以上、旭化成工業(株)製)など、ポリ（オレフィン）類の例としては、ケミパールS120, SA100(以上、三井石油化学(株)製)などを挙げる事ができる。

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【 0 0 6 8 】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との質量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

本発明に好ましく用いることができるスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx 416等が挙げられる。

本発明に用いるラテックスとしては、ガラス転移温度 (T_g) が 10°C ~ 80°C の範囲にある場合が好ましく、より好ましくは 20°C ~ 60°C の範囲である。 T_g の異なるラテックスを2種以上ブレンドして使用する場合には、その質量平均 T_g が上記の範囲にはいることが好ましい。

【 0 0 6 9 】

本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

本発明における有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスとを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー/有機銀塩の質量比が1/10~10/1、更には1/5~4/1の範囲が好ましい。

【 0 0 7 0 】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー

/ハロゲン化銀の質量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲が好ましい。

画像形成層の全バインダー量は $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0071】

本発明の熱現像感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒(ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。)は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてもよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある(数値は質量%)。

【0072】

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体としては、特開平10-62899号公報の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号公報の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号明細書の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号公報の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0073】

以下、本発明で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。本発明で好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式(III)で表される化合物である。

一般式(III) : $Q - (Y)_n - C(Z^1)(Z^2)X$

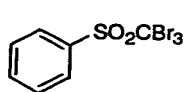
一般式 (III) において、Q はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Y は 2 価の連結基を表し、n は 0 または 1 を表し、 Z^1 および Z^2 はハロゲン原子を表し、X は水素原子または電子吸引性基を表す。

一般式 (III) において、Q は好ましくはハメットの σ_p が正の値をとる電子吸引性基で置換されたフェニル基を表す。具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホキシド基、アシル基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ホスホリル基等があげられる。 σ_p 値としては好ましくは 0.2 ~ 2.0 の範囲で、より好ましくは 0.4 から 1.0 の範囲である。電子吸引性基として特に好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基で、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

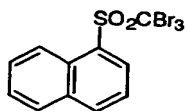
以下に本発明で用いることができる一般式 (III) の化合物の具体例を示す。

【0074】

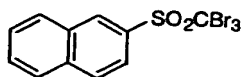
【化 1 7】



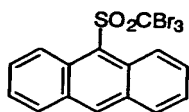
(P-1)



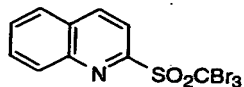
(P-2)



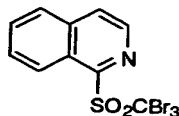
(P-3)



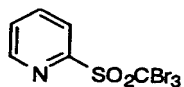
(P-4)



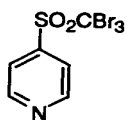
(P-5)



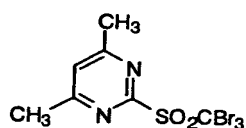
(P-6)



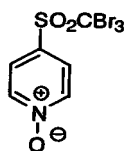
(P-7)



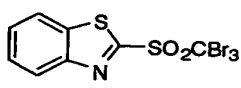
(P-8)



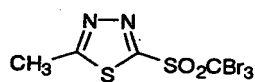
(P-9)



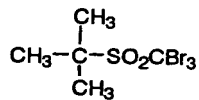
(P-10)



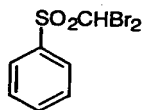
(P-11)



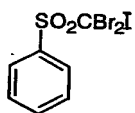
(P-12)



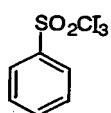
(P-13)



(P-14)



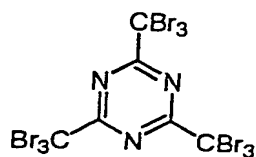
(P-15)



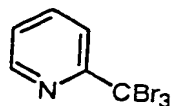
(P-16)

【0 0 7 5】

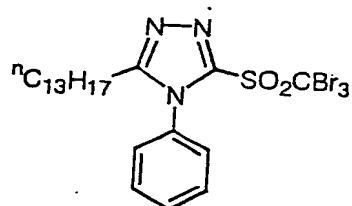
【化 18】



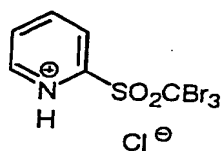
(P-17)



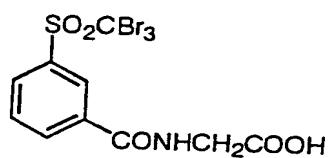
(P-18)



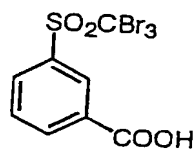
(P-19)



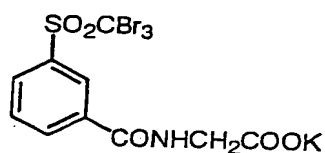
(P-20)



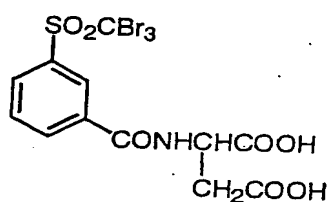
(P-21)



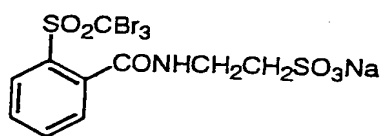
(P-22)



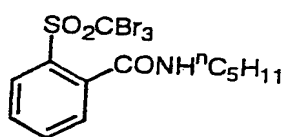
(P-23)



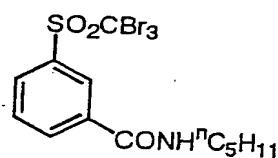
(P-24)



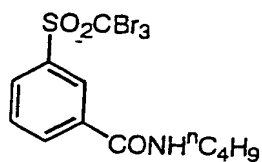
(P-25)



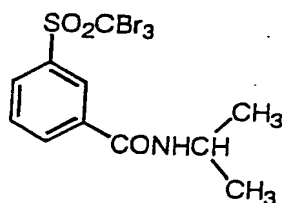
(P-26)



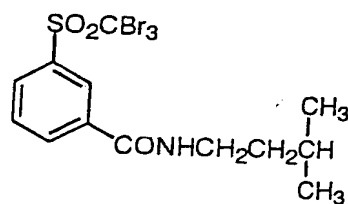
(P-27)



(P-28)



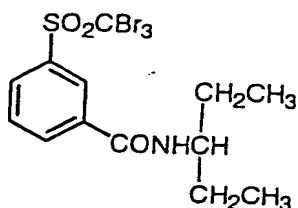
(P-29)



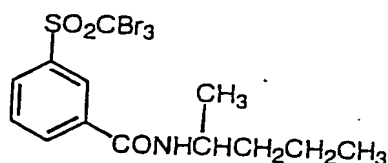
(P-30)

【0076】

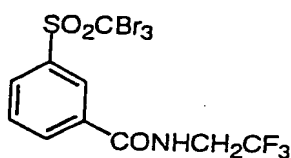
【化 19】



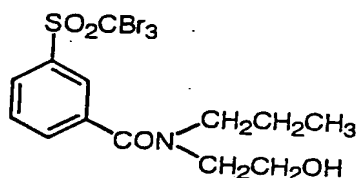
(P-31)



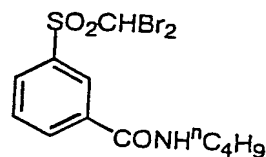
(P-32)



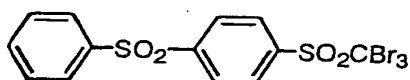
(P-33)



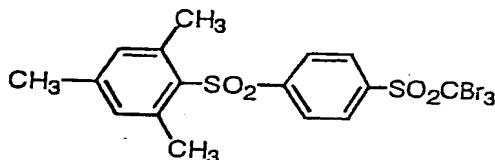
(P-34)



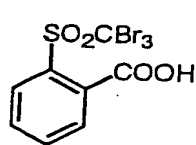
(P-35)



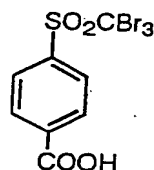
(P-36)



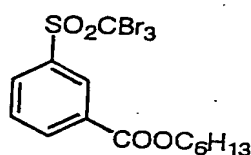
(P-37)



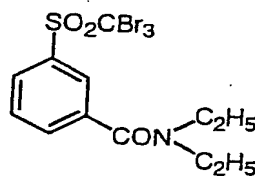
(P-38)



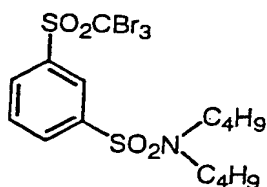
(P-39)



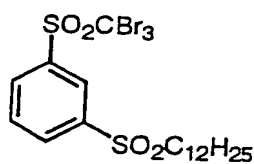
(P-40)



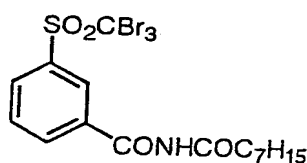
(P-41)



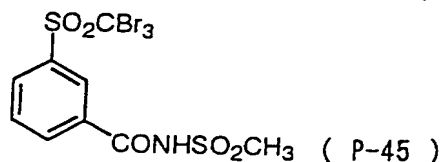
(P-42)



(P-43)



(P-44)



(P-45)

【0077】

本発明で用いる一般式 (III) で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1 モルあたり、 10^{-4} ~ 1 モルの範囲で使用することが好ましく、より好ましくは 10^{-3} ~ 0.8 モルの範囲で、さらに好ましくは 5×10^{-3} ~ 0.5 モルの範

囲で使用する事が好ましい。

本発明において、カブリ防止剤を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報の段落番号0113の水銀(I)塩、同号公報の段落番号0114の安息香酸類、特願平11-87297号明細書の式(Z)で表されるサリチル酸誘導体、特願平11-23995号明細書の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号公報の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号公報の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0078】

本発明の熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報に記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報に記載の化合物、特開昭60-153039号公報に記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0079】

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号

公報の段落番号0067～0069、特開平10-186572号公報の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号公報の第20ページ第36～56行、特願平11-273670号明細書等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0080】

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号0054～0055、欧州特許公開第0803764A1号公報の第21ページ第23～48行、特開2000-35631号公報に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-t-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン）；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。

【0081】

本発明の熱現像感光材料の感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号公報の段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号公報の段落番号0118、特開平11-223898号公報の段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書に記載の一般式(III)～(V)の化合物（具体的化合物：化21～化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報の段落番号0102、特開平11-223898号公報の段落番号0194～0195に記載されている。

【0082】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリ

モル以下で含有することが好ましい。

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料 1 m^2 あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、 $0.1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ がより好ましい。

【0083】

本発明の熱現像感光材料には画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号公報の段落番号0119～0120に記載されている。

表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール（PVA）を用いることも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン801）などを使用することができる。PVAとしては、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが挙げられる。保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体 1 m^2 当たり）としては $0.3 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0084】

特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。この

ようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート(33.5質量%)／エチルアクリレート(50質量%)／メタクリル酸(16.5質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5質量%)／ブタジエン(47.5質量%)／イタコン酸(5質量%)コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(58.9質量%)／2-エチルヘキシルアクリレート(25.4質量%)／スチレン(8.6質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.1質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(64.0質量%)／スチレン(9.0質量%)／ブチルアクリレート(20.0質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.0質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027～0028に記載の技術、特開2000-19678号公報の段落番号0023～0041に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体1m²当たり）としては0.3～5.0g/m²が好ましく、0.3～2.0g/m²がより好ましい。

【0085】

本発明における画像形成層塗布液の調製温度は30℃以上65℃以下がよく、さらに好ましい温度は35℃以上60℃未満、より好ましい温度は35℃以上55℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。

【0086】

本発明における画像形成層は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第1画像形成層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【 0 0 8 7 】

本発明の熱現像感光材料の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料(例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6)を用いることができる。これらについては国際公開W098/36322号公報、特開平10-268465号公報、同11-338098号公報等に詳細に記載されている。

【 0 0 8 8 】

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる保護層、(2)複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、(3)感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4)感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、(1)または(2)の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3)または(4)の層として感光材料に設けられる。

【 0 0 8 9 】

アンチハレーション層については特開平11-65021号公報の段落番号0123～0124、特開平11-223898号公報、同9-230531号公報、同10-36695号公報、同10-104779号公報、同11-231457号公報、同11-352625号公報、同11-352626号公報等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号公報等に記載されている。

【0090】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に $0.001 \sim 1 \text{ g/m}^2$ 程度である。

【0091】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号公報に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を 3°C (deg)以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0092】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で $300 \sim 450\text{nm}$ に吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62

-210458号公報、同63-104046号公報、同63-103235号公報、同63-208846号公報、同63-306436号公報、同63-314535号公報、特開平01-61745号公報、特願平11-276751号明細書などに記載されている。

このような着色剤は、通常、 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【 0 0 9 3 】

本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0126～0127に記載されている。マット剤は感光材料 1m^2 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1 \sim 400\text{mg}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 300\text{mg}/\text{m}^2$ である。

また、乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（J I S）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

【 0 0 9 4 】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報の段落番号0128～0130に記載されている。

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 pH が 6. 0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 5. 5 以下である。その下限には特に制限はない

が、3程度である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0095】

本発明の熱現像感光材料の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としてはT.H.James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F. Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0096】

本発明に使用できる界面活性剤については特開平11-65021号公報の段落番号0132、溶剤については同号公報の段落番号0133、支持体については同号公報の段落番号0134、帯電防止又は導電層については同号公報の段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号公報の段落番号0136に、滑り剤については特開平11-8

4573号公報の段落番号0061～0064や特願平11-106881号明細書の段落番号0049～0062記載されている。

【 0 0 9 7 】

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号公報の実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報の水溶性ポリエステル、同10-186565号公報のスチレンブタジエン共重合体、特願平11-106881号明細書の段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【 0 0 9 8 】

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開W098/36322号公報、EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【 0 0 9 9 】

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schwei

zer 著 “LIQUID FILM COATING” (CHAPMAN & HALL 社刊、1997 年) 399 頁から 536 頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書 427 頁の Figure 11b.1 にある。また、所望により同書 399 頁から 536 頁記載の方法、米国特許第 2,761,791 号明細書および英国特許第 837,095 号明細書に記載の方法により 2 層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0100】

本発明で用いる有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製 RFS フルードスペクトロメーターが好ましく用いられ、25℃ で測定される。ここで、有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 0.1S^{-1} における粘度は $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 1000S^{-1} においては $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0101】

チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比を大きくすること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

【0102】

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1 号公報、EP883022A1 号公報、W098/36322 号公報、特開昭 56-62648 号公報、同 58-62644 号公報、特開平 9-281637 号公報、同 9-297367 号公報、同 9-304869 号公報、同 9-311405 号公報、同 9-329865 号公報、同 10-10669 号公報、同 10-62899 号公報、同 10-6

9023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号～同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号～同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-109547号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報、同11-223898号公報、同11-352627号公報も挙げられる。

【 0 1 0 3 】

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【 0 1 0 4 】

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar⁺、He-N

e)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLを挙げることができる。FM-DPLに関しては、Fuji Medical Review No.8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適應したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

本発明の熱現像感光材料は、銀画像による黒白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0105】

【実施例】

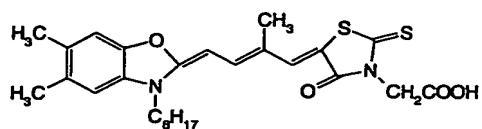
実施例1

実施例で用いた化合物の構造を以下に示す。

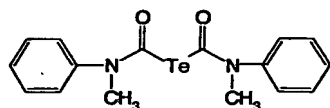
【0106】

【化 20】

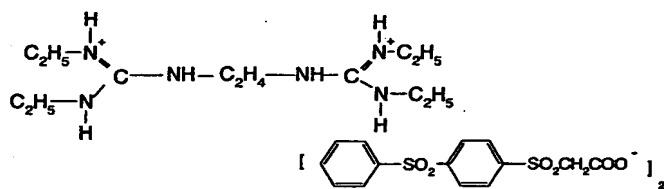
分光増感色素 A



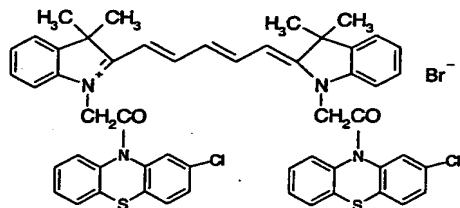
テルル増感剤 B



塩基プレカーサー化合物 11



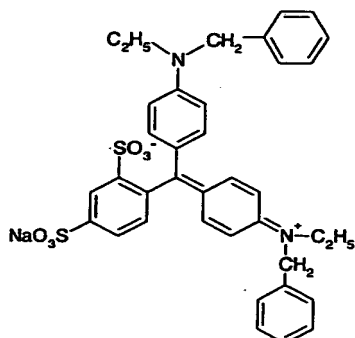
シアニン染料化合物 13



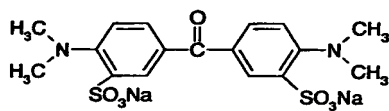
【0107】

【化 2 1】

青色染料化合物 1 4



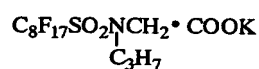
黄色染料化合物 1 5



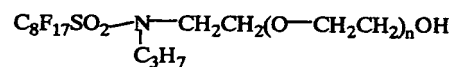
【0108】

【化 2 2】

FC-1

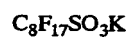


FC-2



$n=14.9$

FC-3



【0109】

(PET支持体の作成)

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(質量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急

冷し、熱固定後の膜厚が $175\mu\text{m}$ になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 110°C 、 130°C であった。この後、 240°C で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ で巻き取り、厚み $175\mu\text{m}$ のロールを得た。

【0110】

(表面コロナ処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{kV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0111】

(下塗り支持体の作成)

(1) 下塗層塗布液の作成

処方① (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製 ペスレジンA-515GB (30質量%溶液)	234 g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	21.5 g
綜研化学(株)製 MP-1000 (ポリマー微粒子、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$)	0.91g
蒸留水	744ml

【0112】

処方② (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分40質量%、スチレン/ブタジエン質量比=68/32)	158 g
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-	
トリアジンナトリウム塩 8質量%水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml

蒸留水	854ml
-----	-------

【 0 1 1 3 】

処方③（バック面側第2層用）

SnO ₂ /Sb ₂ O ₃ (9/1質量比、平均粒径0.038 μ m、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン(10質量%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
NaOH(1質量%)	6ml
プロキセル (ICI社製)	1ml
蒸留水	805ml

【 0 1 1 4 】

(下塗り支持体の作成)

上記厚さ175 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面（感光性層面）に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m²（片面当たり）になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m²になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m²になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【 0 1 1 5 】

(バック面塗布液の調製)

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルホンを28gおよび花王（株）製界面活性剤デモールN 10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル（1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 μ mの塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【 0 1 1 6 】

(染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物13を9.6gおよびP-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス (株) 製) を用いてビーズ分散して平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の染料固体微粒子分散液を得た。

【0117】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料固体微粒子分散液56g、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ $6.5\mu\text{m}$)1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物14を0.2g、黄色染料化合物15を3.9g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0118】

(バック面保護層塗布液の調製)

容器を 40°C に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) 2.4g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37mg、ポリエチレングリコールモノ (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル) エーテル [エチレンオキサイド平均重合度15] 0.15g、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ 32mg、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$ 64mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体 (共重合質量比5/95) 8.8g、エアロゾール0T (アメリカンサイアナミド社製) 0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0119】

《ハロゲン化銀乳剤1の調製》

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに 0.5mol/L 濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、 34°C に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した

溶液Aと臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンツイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0120】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aのメタノール溶液を銀1モル当たり 1×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Bをメタノール溶液で銀1モル当たり 1.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 3.7×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 4.9×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.046 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【0121】

《ハロゲン化銀乳剤 2 の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時の液温 34°C を 49°C に変更し、溶液 C の添加時間を 30 分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤 2 の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。更に分光増感色素 A の添加量を銀 1 モル当たり 7.5×10^{-4} モル、テルル増感剤 B の添加量を銀 1 モル当たり 1.1×10^{-4} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀 1 モルに対して 3.3×10^{-3} モルに変えた以外は乳剤 1 と同様にして分光増感、化学増感及び 5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤 2 を得た。ハロゲン化銀乳剤 2 の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.080 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 20% の純臭化銀立方体粒子であった。

【 0 1 2 2 】

《ハロゲン化銀乳剤 3 の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、粒子形成時の液温 34°C を 27°C に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤 3 の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。分光増感色素 A を固体分散物(ゼラチン水溶液)で添加量を銀 1 モル当たり 6×10^{-3} モル、テルル増感剤 B の添加量を銀 1 モル当たり 5.2×10^{-4} モルに変えた以外は乳剤 1 と同様にして、ハロゲン化銀乳剤 3 を得た。ハロゲン化銀乳剤 3 の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.038 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 20% の純臭化銀立方体粒子であった。

【 0 1 2 3 】

《塗布液用混合乳剤 A の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 を 70 質量%、ハロゲン化銀乳剤 2 を 15 質量%、ハロゲン化銀乳剤 3 を 15 質量% 溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量% 水溶液にて銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。

【 0 1 2 4 】

《脂肪酸銀分散物の調製》

ヘンケル社製ベヘン酸(製品名 Edenor C22-85R) 87.6kg、蒸留水 423L、5mol/L

濃度のNaOH水溶液49.2L、tert-ブタノール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L (pH4.0) を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【 0 1 2 5 】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a,b,cは本文の規定)

乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション・

製、G10Zインタラクシオンチャンバー使用)の圧力を $1750\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクシオンチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで 18°C の分散温度に設定した。

【0126】

《還元剤の25質量%分散物の調製》

1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.42\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0127】

《還元剤錯体の25質量%分散物の調製》

2,2-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調整し、還元剤錯体分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径 $0.46\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0128】

《メルカプト化合物の10質量%分散物の調製》

1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製ポバールMP203）の20質量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になるように調整し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0129】

《有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1の調製》

トリブロモメチルナフチルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製ポバールMP203）の20質量%水溶液2.5kgと、トリエソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ペンソイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が20質量%になるように調整し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0130】

《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-2の調製》

有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリブロモメチル(4-(2,4,6-トリメチルフ

エニルスルホン(フェニル)スルホン5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.38 μm 、最大粒子径2.0 μm 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0131】

《有機ポリハロゲン化合物の26質量%分散物-3の調製》

有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリブロモメチルフェニルスルホン5kgを用い、20質量%MP203水溶液を5kgとし、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が26質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 μm 、最大粒子径2.0 μm 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは10℃以下で保管した。

【0132】

《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-4の調製》

有機ポリハロゲン化合物の20質量%分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルナフチルスルホン5kgの代わりにトリブロモメチル-3-ペンタノイルアミノフェニルスルホン5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 μm 、最大粒子径2.0 μm 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 μm のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0133】

《フタラジン化合物の5質量%溶液の調製》

8kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15

kgと6-イソプロピルフタラジンの70質量%水溶液14.28kgを添加し、6-イソプロピルフタラジンの5質量%液を調製した。

【0134】

《顔料の20質量%分散物の調製》

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0135】

《SBRラテックス40質量%の調製》

限外濾過(UF)精製したSBRラテックスは以下のように得た。

下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュールFS 03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製し、三洋化成(株)製サンデット-BLを0.22質量%になるよう添加した。更にNaOHと NH_4OH を用いて Na^+ イオン: NH_4^+ イオン=1:2.3(モル比)になるように添加し、pH8.4に調整した。この時のラテックス濃度は40質量%であった。

(SBRラテックス:-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス、 $T_g=17^\circ\text{C}$)

平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、濃度45質量%、 25°C 相対湿度60%における平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(40質量%)を 25°C にて測定)、pH8.2

【0136】

《乳剤層(感光性層)塗布液の調製》

上記で得た顔料の20質量%分散物を1.1g、脂肪酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20質量%水溶液5g、還元剤の25質量%分散物25g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1,-2,-3を5:1:3(質量比)で総量16.3g、メルカプト化合物の10質量%分散物6.2g、限外濾過(UF)精製し、pH調整したSBRラテックス($T_g:17^\circ\text{C}$)40質量%を106g、フタラジン化合物の5質量%溶液18mlを添

加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤Aを10gを良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ70ml/m²となるように送液し、塗布した。

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃ (No.1ローター、60rpm) で85 [mPa・s] であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000 [1/秒] においてそれぞれ1500、220、70、40、20 [mPa・s] であった。

【0137】

《乳剤面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、10ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で21 [mPa・s] であった。

【0138】

《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で17 [mPa・s] であった。

【 0 1 3 9 】

《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン80 g を水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合質量比64/9/20/5/2) ラテックス27.5質量%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル) エーテル [エチレンオキシド平均重合度=15] の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOT (アメリカンサ イアナミド社製) の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径 $0.7\mu\text{m}$) 4 g、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径 $6.4\mu\text{m}$) 21 g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、 $8.3\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で9 [mPa・s] であった。

【 0 1 4 0 】

《熱現像感光材料-1の作成》

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が $0.04\text{g}/\text{m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が $1.7\text{g}/\text{m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層 (ハロゲン化銀の塗布銀量 $0.14\text{g}/\text{m}^2$)、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料 (試料No. 1) 資料を作成した。塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.

10~0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196~882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

【0141】

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10~20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23~45℃、湿球温度15~21℃の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25℃で相対湿度40~60%で調湿した後、膜面を70~90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

【0142】

《熱現像感光材料-2の作成》

熱現像感光材料-1（試料No. 1）に対して、乳剤層塗布液を以下の様に変更し、さらにハレーション防止層の黄色染料化合物15を除去した他は実施例1の熱現像感光材料1とまったく同様にして熱現像感光材料-2（試料No. 2）を作製した。

【0143】

《乳剤層（感光性層）塗布液の調製》

上記で得た顔料の20質量%水分散物を1.1g、脂肪酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205（クラレ（株）製）の20質量%水溶液5g、上記還元剤錯体の25質量%分散物26g、有機ポリハロゲン化合物分散物-3,-4を1:3（質量比）で総量8.2g、メルカプト化合物10%分散物6.2g、限外濾過（UF）精製しpH調整したSBRラテックス（-St(70)-Bu(27)-AA(3)-のラテックス、Tg:23℃）40質量%を106g、フタラジン化合物の5質量%溶液を18mlを添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤Aを10gを良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ70ml/m²となるように送液し、塗布した。

【0144】

熱現像感光材料の試料No. 1およびNo. 2に対してバック面保護層および

乳剤保護層第2層のN-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニン
カリウム塩およびポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホ
ニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]を
表1に示したフッ素系界面活性剤に同質量で置き換えた他は同様にして感光材料
001~010および011~020を作製した。

【0145】

【表1】

試料No.	基礎処方	フッ素系界面活性剤	白抜けスポット	備考
1	1	本文中に記載	8	比較
2	2	本文中に記載	7	比較
001	1	FC-1	10	比較
002	1	FC-2	9	比較
003	1	FC-3	11	比較
004	1	FS-1	3	本発明
005	1	FS-2	3	本発明
006	1	FS-4	2	本発明
007	1	FS-6	4	本発明
008	1	FS-9	3	本発明
009	1	FS-10	3	本発明
010	1	FS-12	2	本発明
011	2	FC-1	9	比較
012	2	FC-2	8	比較
013	2	FC-3	10	比較
014	2	FS-1	2	本発明
015	2	FS-2	1	本発明
016	2	FS-3	1	本発明
017	2	FS-5	2	本発明
018	2	FS-7	3	本発明
019	2	FS-9	2	本発明
020	2	FS-11	1	本発明

【0146】

(写真性能の評価)

富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L (最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載)にて写真材料を濃度が2.0付近になるように均一露光をし、熱現像(約120℃)を行った。得られたサンプル10m²をシャーカステン上で目視により観察し、白抜けスポットの数を調べた。結果を表1に示す。

表1より本発明で用いるフッ素系界面活性剤を使用することで白抜けスポットが大幅に低減できることが分かる。

【0147】

実施例2

実施例1の感光材料001~020に対して一般式(I)の還元剤を11、14、27(構造は、本明細書の段落番号0030及び0031の化7と化8中に前記した通り)に変更した試料を作製し、実施例1と同様な評価を行った。この場合にも本発明で用いるフッ素系界面活性剤を使用することで白抜けスポットが改良されることが確認された。

【0148】

【発明の効果】

本発明により、熱現像性、画像保存性の優れた熱現像感光材料において、熱現像後の白抜けスポット故障となるゴミ、異物の付着を改良した熱現像感光材料を提供することが可能になった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱現像性、画像保存性の優れた熱現像感光材料において、熱現像後の白抜けスポット故障となるゴミ、異物の付着を改良した熱現像感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の一方面上に少なくとも1種類の感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、下記一般式(F)で表される界面活性剤を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

一般式(F) : $Rf - Rc - Z$

[式中、Rfはパーフルオロアルキル基を表し、Rcは炭素数2以上のアルキレン基、Zは界面活性を持たせるために必要なアニオン性基、カチオン性基またはノニオン性極性基を有する基を表す。]

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社